

台灣國際

專利法律事務所

FOUNDER: M. S. LIN (1934 - 1997)

J. K. LIN / DIRECTOR *

Y. S. LIN	M. S. CHEN*	LI-CHING CHEN*
C. Y. LIN	CHYNGMA CHEN*	GELIA WU*
P. Y. LIN	J. P. CHANG*	WEI-TZU LIANG*
JOHNNY YANG	S. T. YANG*	HENRY HUNG*
JANE HSIAO	C. C. LEE*	J. H. WU
CHARLES KAO	Y. H. KAO*	YILFEN CHEN
C. C. CHEN	W. Y. CHUNG*	CHUNG-JEN HSUEH
SCOTT CHOI	ALAN CHENG*	TELLERIN DAI
WELLY CHAN	H. C. TSENG*	NETTY KO
NELSON YU	YUEBIT POU*	JEAN CHUANG
HONKAT HU	TING TING WU*	ANGELA SHEN
J. C. LIN	YI-CHUN WU*	Y. F. LEE
J. Y. LIN	ROCKEY LIU*	K. F. HUNG
C. H. LI	JYHONG LIN*	SHERREY INMANG
K. C. PAN	HUIJANG CHANG*	K. Y. TSENG
KONGYUEI KAO	JONATHAN CHOU*	TRIA HSIEH
S. S. HUANG	CHAY YI LIU*	ANNA LIN

*Attorneys at Law. TRINITY-ADVISED BY HONGKONG

TIPL
Attorneys-at-Law

Since 1965

7TH FLOOR, WE SHENG BUILDING
NO. 125 NANKING EAST ROAD, SEC. 2
P. O. BOX 39-243, TAIPEI, TAIWAN
TEL: 886-2-2507-2811

FAX: 886-2-2508-3711 • 2506-6971

E-mail: tippo@tippo.com.tw

http://www.tippo.com.tw

TAIWAN
INTERNATIONAL
PATENT &
LAW
OFFICE

GENERAL LEXAL PRACTICE
PATENT
TRADEMARK
COPYRIGHT
UNFAIR COMPETITION
CORPORATE & INVESTMENT
LICENSING
TRADE DISPUTE
LITIGATION AND ARBITRATION
TAXATION
REAL ESTATE
BANKING AND SECURITIES
FINANCING AND INSURANCE
LABOUR AND IMMIGRATION

日本国東京都千代田区丸の内3-1-1

国際ビル8階

首我特許事務所

御担当 山田友則 殿

【初審一拒絶査定】

台湾特許出願番号: 91100079

出願人: 東京応化工業株式会社

件名: Positive photoresist composition

査 Case No: FA-08728 TY/HK /PT/KD

当 Case No: 743471



2004 年 5 月 28 日

台灣國際專利法律事務所

弁理士・弁護士 林志剛

出願部部長 林廣靖



拝啟 益々御清栄の段大慶に存じ上げます。

標記出願の件につき、知的財産局（特許庁）で初審の結果、残念ながら拒絶査定となりました。同審定書及び訳文を同封にて御送致します。

この拒絶査定に不服の場合は専利法の規定によって、2004 年 6 月 21 日までに同局に対し再審査の請求をすることができますので、期限内に御指示下さるようお願い申し上げます。同期限内に御指示が頂けない場合は一応再審査の請求をして期限を確保しておきます故御了承下さい。再審査理由書の提出期間は通常再審査請求の日より三カ月間許されますので、最終期限は 2004 年 9 月 17 日です。2004 年 8 月 17 日までに貴方の理由書案を当所まで御教示頂ければ幸甚に存じます。

御指示をお待ちしております。

敬 具

同封: 知的財産局審定書コピー及び訳文各 2 部

添付資料

2 部

正本

經濟部智慧財產局專利核駁審定書

受文者：東京應化工業股份有限公司（代理人：
林志剛 先生）

地址：臺北市中山區南京東路二段一二五號七
樓

發文日期：中華民國九十三年五月二十日
發文字號：（九三）智專二（六）0103字

第0九三二〇四七九七〇〇號

本 審 審 信 目	2004 年 5 月 20 日
發 信 目	2004 年 5 月 24 日

專利分類IPC(7)：... 033F 7/023, 7/30

- 一、申請案號數：〇九一—〇〇〇〇七九
- 二、發明名稱：正型光阻組成物
- 三、申請人：

名稱：東京應化工業股份有限公司

地址：日本

四、專利代理人：

姓名：林志剛 先生

地址：臺北市中山區南京東路二段一二五號七樓

五、申請日期：九十一年一月四日

六、優先權項目：

1 2001/01/17 日本2001-009372

七、審查人員姓名：彭立祥 委員

八、審定內容：

主文：本案應不予專利。

依據：專利法第二十條第二項。

理由：

(一) 本案係以鹼溶性樹脂、包含在苯醌二疊氣磺酸化化合物之式 I 及式 II 的醌二疊氣酯之敏感劑及如式 III 之化合物，組成正型光阻組成物。

(二) 經查 JP 6-167805, US 5652081, US 5738968 及 US 5985507 等前案已揭示以醌二疊氣酯化合物應用在鹼可溶性樹脂組合物中做為形成光阻圖案之正型光阻組成物，因此本案係依申請前既有之技術，而為熟悉該項技術者所能輕易完成者，不具進步性。

(三) 本案申請專利範圍第 1 項未具體界定光酸產生劑之組成比例及鹼溶性樹脂之成份範圍，另各項中「至少」不明確用語，併予指出。

(四) 檢附前述引證資料之首頁影本，如附件。

據上論結，本案不符法定專利要件，爰依專利法第二十條第二項，審定如主文。

局長
蔡練生



如不服本審定，得於文到之次日起三十日內，備具再審查理由書一式二份及規費新台幣陸仟元整（專利說明書及圖式合計在五十頁以上者，每五十頁加收新台幣五百元，其不足五十頁者以五十頁計），向本局申請再審查。

依照分層負責規定授權單位主管執行





Attorneys-at-Law

Your Ref.: FA-08728 TY/mk
Our Case No.: 743471
Appln. No.: 91100079
Present Stage: Primary Examination
Type of Notice: Decision of Rejection
Cited Reference: Y

1/1

[TRANSLATION]

Reasons:

1. The subject application is related to a positive photoresist composition, which comprises an alkali-soluble resin, a photosensitizer comprising a quinonediazide ester between a naphthoquinonediazidosulfonic acid compound and at least one of a compound of the formula (I) and a compound of the formula (II), and a sensitizer as represented by the formula (III).
2. However, it is found that the use of a quinonediazide ester in combination with an alkali-soluble resin for producing a positive photoresist composition for forming resist patterns has been conventional, as disclosed by the prior art documents: JP 6-167805, US 5,652,081, US 5,738,968 and US 5,985,507. Thus, the subject application belongs to a variation of the prior art, which can be completed easily by the artisan, and has no inventive step.
3. Also, it is found that claim 1 now on file does not recite clearly the amount ratio of the photo acid and the species of the alkali-soluble resin, which is improper and should be amended. Further, the term "at least" as used in the claims is indefinite and should be amended as well.
4. Enclosed please find a copy of the front page of the cited references.

In conclusion, the subject application fails to conform to the statutory patent requirement and therefore a patent should not be granted thereto in accordance with Paragraph 2 of Article 20 of the Patent Law.

Handled by: Jimmy Yu
Supervisor: C.Y.Lin
DDN:886-2-2508-6624
MAY 28 2004

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-167805

(43)Date of publication of application : 14.08.1994

(51)IntCl

G03F 7/022
H01L 21/027

(21)Application number : 04-346400

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1992

(72)Inventor : KAMIYA YASUNORI
TOMIOKA ATSUSHI
NAKANISHI HIROTOSHI

(30)Priority

Priority number : 04144204 Priority date : 04.06.1992 Priority country : JP
04261272 30.09.1992

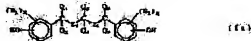
JP

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

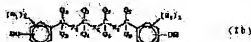
(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the positive type resist compsn. having excellent balance in various performances, such as resolution, profile and depth of focus, by incorporating a quinonediazide photosensitive agent contg. at least one kind of quinonediazide sulfonates among specific phenol compds. and an alkaline-soluble resin.

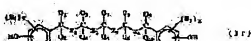
CONSTITUTION: The quinonediazide photosensitive agent contg. at least one kind of the quinonediazide sulfonates among specific phenol compds. expressed by formula I and the alkaline-soluble resin are incorporated into this positive type resist compsn. In the formula I, R1 denotes hydrogen or halogen, etc.; R3 denotes alkyl or phenyl; X is an integer from 1 to 3. Q1 to Q12 are a hydrogen atom, alkyl or phenyl; Z1 to Z5 are respectively independently expressed by formula II. In the formula II, R2 denotes hydrogen or halogen atom, etc.; R3 has the same meaning as the meaning of the formula I; (y) is an integer from 1 to 3. P denotes 0 to 1.



(Ia)



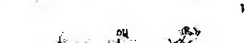
(Ib)



(Ic)



(Id)



(Ie)



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.11.2000
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3468218
[Date of registration] 29.08.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-19713
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 13.12.2000
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-167805

(43) 公開日 平成6年(1994)6月14日

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 F 7/022

H 0 1 L 21/027

7352-4M

H 0 1 L 21/30

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数3(全17頁)

(21) 出願番号	特願平4-346400	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月25日	(72) 発明者	上谷 保則 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平4-144204	(72) 発明者	富岡 孝 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(32) 優先日	平4(1992)6月4日	(72) 発明者	中西 弘俊 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(74) 代理人	弁理士 久保山 陸 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平4-281272		
(32) 優先日	平4(1992)9月30日		
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		

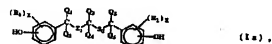
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

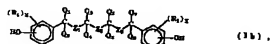
【目的】 解像度、プロファイル及び焦点深度等の諸性能のバランスに優れたポジ型レジスト組成物を提供する。

【構成】 一般式

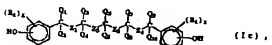
【化1】



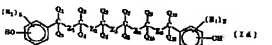
(1a),



(1b),



(1c),



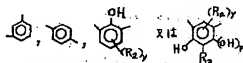
(1d)

(式中、R₁ は水素もしくはハロゲン等を表わし、R₂

はアルキル又はフェニルを表わす。x は1~3である。

Q₁ ~ Q₃ は水素、アルキルもしくはフェニルである。Z₁ ~ Z₆ は

【化2】



(式中、R₁ は水素もしくはハロゲン等を表わし、R₂ は前記と同じ意味を有する。y は1~3であり、p は0~1である)を表わす。)で示されるフェノール化合物の中の少なくとも1種のキノンジ酸ジスルホン酸エステルを含むキノンジ酸系感光剤及びアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

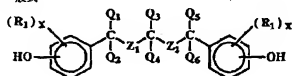
(2)

特開平6-167805

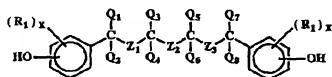
【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式

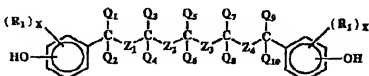
*【化1】



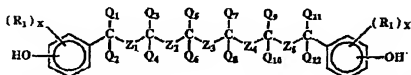
(I a),



(I b),



(I c),

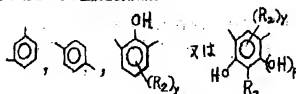


(I d)

〔式中、R₁ は水素もしくはハロゲン原子、-OCOOR
、或いは置換されていてもよいアルキルもしくはアルコ
キシ基を表わし、R₂ は置換されていてもよいアルキル
もしくはフェニル基を表わす。x は1~3の整数を表わす。30

※。Q₁ ~ Q₁₂ は各自独立して水素原子、アルキルも
しくはフェニル基を表わす。Z₁ ~ Z₄ は各自独立して

【化2】



〔式中、R₂ は水素もしくはハロゲン原子、-OCOOR
、或いは置換されていてもよいアルキルもしくはアルコ
キシ基を表わし、R₃ は前記と同じ意味を有する。y は
1~3の整数を、pは0又は1を、各々表わす。〕を表
わす。〕で示されるフェノール化合物の中の少なくとも
1種のキノンジアドスルホン酸エステルを含むキノ
ンジアド系感光剤及びアルカリ可溶性樹脂を含有する
ことを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項2】高速液体クロマトグラフィーにより測定し
た、全キノンジアド系感光剤に対するキノンジアド
スルホン酸ジエステルのパターン面積比が0.5以上であ
る、請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】一般式 (I a) ~ (I d) において、R₁
がハロゲン原子、-OCOOR、或いは置換されていても

よいアルキルもしくはアルコキシ基を表わし、且つ、x
が2又は3である、請求項1に記載のポジ型レジスト組
成物。

40 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は紫外線、エキシマレー
ザー等を含む遠紫外線、電子線、イオンビーム又はX線
等の放射線に感応するポジ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路については高集積化に伴
う微細化が進み、サブミクロンのパターン形成が要求さ
れている。この結果、ポジ型レジスト用に、より優れた
プロファイル、焦点深度及び解像度等を有するポジ型レ
ジスト組成物が求められている。特に、16~64MDRAMの

(3)

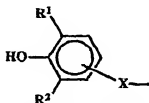
特開平6-167805

作製においては0.5 μm以下の線幅のパターンを、プロファイル良く且つ広い焦点深度で解像することが必要である。

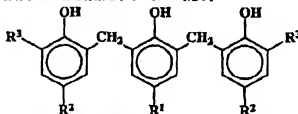
【0003】SPIE Vol. 1086 Advances in Resist Technology and Processing VI (1989)/363-373 頁には、クレゾール/ホルムアルデヒド ノボラック樹脂、並びに、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 6-ビス〔(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル〕-4-メチルフェノール又は2, 6-ビス〔(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル〕-4-メチルフェノールとナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸との、各々のトリエステルを含有するポジ型レジスト組成物が記載されている。特開平2-285351号公報には、下式

【0004】

【化3】



【0005】〔式中、R¹ 及びR² は水素、炭素数1~4の直鎖もしくは分岐したアルキル基又はアルコキシ基であり（但し、R¹ 及びR² が同時に水素になることはない）、又は2価の有機基である。〕で示される基を1分子中に少なくとも1個有するポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノン-5-（及び/又は-4-）スルホンクロリドを反応させて得られる感光物、及びアルカリ可溶性ノボラック樹脂を含有することを特徴とする*30



【0011】〔式中、R¹ ~ R³ は各々水素又は低級アルキル基である。〕で示されるフェノール化合物とオキノンジアジドスルホンクロリドとの縮合物を含む感光剤及びアルカリ可溶性フェノール樹脂を含有するポジ型フォトレジスト組成物が記載されている。又、特開平2-296248号公報には、アルカリ可溶性フェノール樹脂と、感光剤として下式

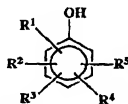
【0012】

【化7】

*ポジ型フォトレジスト組成物が記載されている。又、特開平2-296249号公報には、下式

【0006】

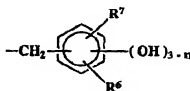
【化4】



【0007】〔式中、R¹ ~ R⁴ は水素、ハロゲン、炭素数1~4のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基又は水酸基である（但し少なくとも1つは下式の基である）。〕

【0008】

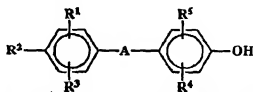
【化5】



【0009】（R⁶ 及びR⁷ はハロゲン、アルキル基又はアルケニル基であり、nは0、1又は2である。）で示される化合物のキノンジアシドスルホン酸エステルを含む感光剤、並びにアルカリ可溶性フェノール樹脂を含有するポジ型レジスト組成物が記載されている。さらに、特開昭62-10648 号公報には、下式

【0010】

【化6】



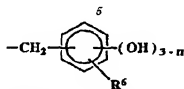
【0013】〔式中、R¹ ~ R⁶ は水素、ハロゲン、C₁ ~ C₄のアルキル、アルケニルもしくはアルコキシ基又は水酸基であり、但し、少なくとも一つは

【0014】

【化8】

(4)

特開平6-167805



【0015】である。Aは-S-、-O-、-C(O)-、-C(O)-O-、-S(O)-、-(O)S(O)-又は-C(R')-(R')-を、R'はハロゲン、アルキル基又はアルケニル基を、R'及びR'は水素、アルキル基、アルケニル基又はフェニル基を、nは0、1又は2を、各々表わす。】

【0016】で示される化合物のキノンジアドスルホン酸エステルを含有するポジレジスト組成物が記載さ*

*れている。しかしながら、これらの組成物では、広い焦点深度で0.5 μm以下の線幅のパターンをプロファイル良く解像することができなかった。

【0017】

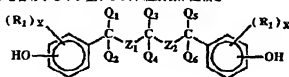
【発明が解決しようとする課題】本発明は解像度、プロファイル及び焦点深度等の諸性能のバランスに優れたポジレジスト組成物を提供する。

【0018】

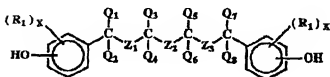
【課題を解決するための手段】本発明は、一般式

【0019】

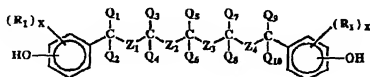
【化9】



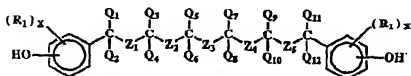
(Ia),



(Ib),



(Ic),



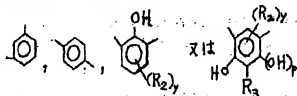
(Id)

【0020】〔式中、R1は水素もしくはハロゲン原子、-OCO-R、或いは置換されていてもよいアルキルもしくはアルコキシ基を表わし、R2は置換されていてもよいアルキルもしくはフェニル基を表わす。xは1~40の整数を表わす。Q1~Q12は各々独立して水素原

素、アルキルもしくはフェニル基を表わす。Z1~Z12は各々独立して

【0021】

【化10】



【0022】〔式中、R2は水素もしくはハロゲン原子、-OCO-R、或いは置換されていてもよいアルキルもしくはアルコキシ基を表わし、R3は前記と同じ意味

を有する。yは1~3の整数を、pは0又は1を、各々表わす。〕で示されるフェノール化合物の中の少なくとも1種のキノンジアドスルホン酸エス

(5)

特開平6-167805

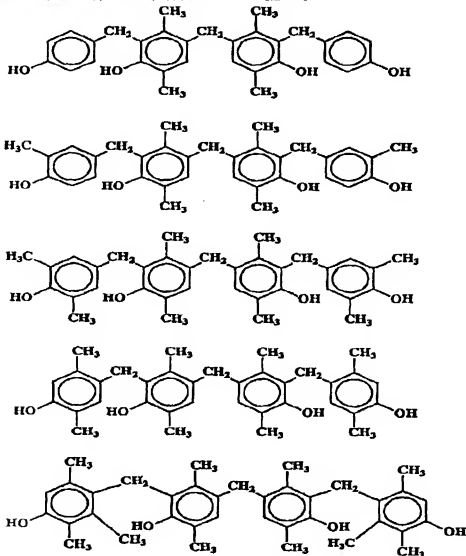
7

8

ルを含むキノンジアド系感光剤及びアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

【0023】 R₁、～R₃ で表わされる置換されていてもよいアルキル基及びR₁、～R₃ で表わされる置換されていてもよいアルコキシ基として好ましくは直鎖もしくは分岐状の炭素数1～4のものが挙げられる。Q₁、～Q₃ で表わされるアルキル基として好ましくは直鎖もしくは*

*分岐状の炭素数1～4のものが挙げられる。好ましいR₁、～R₃ としてはメチル、エチルもしくはt-ブチル基等が挙げられる。好ましいQ₁、～Q₃としては水素原子もしくはメチル基等が挙げられる。一般式 (I a) ～ (I d) で示されるフェノール化合物として好ましくは、例えば
【0024】
【化11】



【0025】

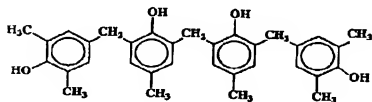
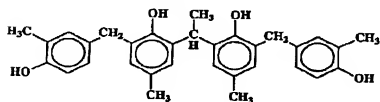
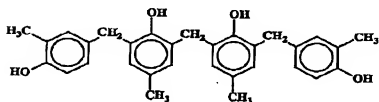
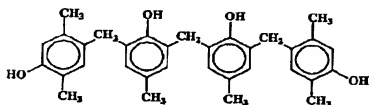
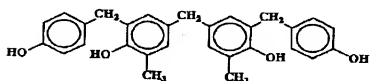
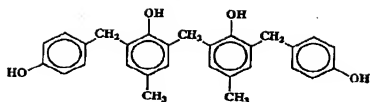
【化12】

(6)

特開平6-167805

9

10

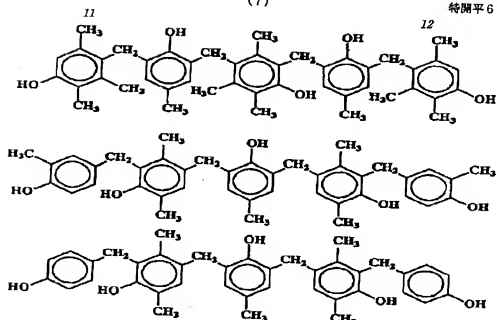


[0026]

[化13]

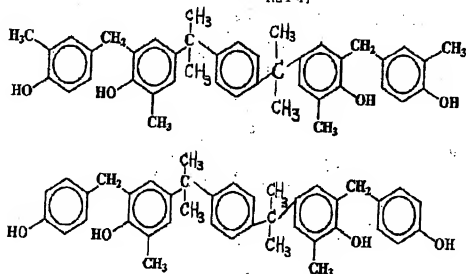
(7)

特開平6-167805



[0027]

* * [化14]

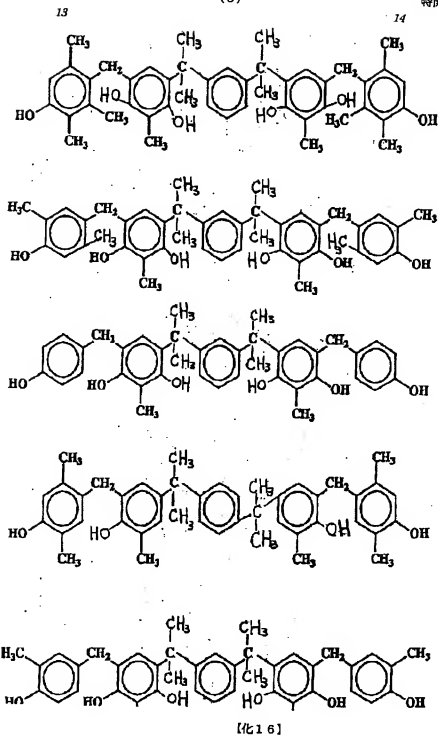


[0028]

[化15]

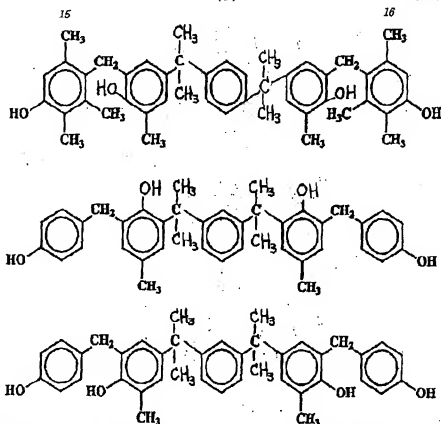
(8)

特開平6-167805



(9)

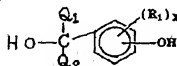
特開平6-167805



[0030] 等が挙げられる。一般式 (I a) ~ (I d) で示されるフェノール化合物は例えば下式

[0031]

[化17]



[0032] (式中、 $Q_1 \sim Q_2$ 、 R_1 及び x は前記と同じ意味である。) で示される化合物並びに、 $H-Z_1$ 、 $-C(Q_1)(Q_2)-Z_2-H$ 、 $H-Z_1-C(Q_1)(Q_2)-Z_2-H$ 、 $H-Z_1-C(Q_1)(Q_2)-Z_2-C(Q_3)(Q_4)-Z_3-H$ 、 $H-Z_1-C(Q_1)(Q_2)-Z_2-C(Q_3)(Q_4)-Z_3-C(Q_5)(Q_6)-Z_4-H$ 又は $H-Z_1-C(Q_1)(Q_2)-Z_2-C(Q_3)(Q_4)-Z_3-C(Q_5)(Q_6)-Z_4-C(Q_7)(Q_8)-Z_5-C(Q_9)(Q_{10})-Z_6-H$

(各式中、 $Z_1 \sim Z_6$ 及び $Q_1 \sim Q_{10}$ は前記と同じ意味を有する。) で示される化合物の各々を、p-tert-ブチルフェノール又は硫酸等の触媒の存在下で反応させることにより製造することができる。

[0033] 一般式 (I a) ~ (I d) で示されるフェノール化合物のキノンジアドスルホン酸ジエステル量の全キノンジアド系感光剤量に対する比は、高濃液体クロマトグラフィーにより測定したパターン面積比 (254 nm の紫外線下で検出) が大きい程好ましく (より好ま

しくは、該パターン面積比が0.5/1以上である)、解像度、プロファイル及び値等の優れたポジ型レジストが得られる。例えば、全キノンジアド系感光剤中、一般式 (I a) ~ (I d) で示されるフェノール化合物のキノンジアドスルホン酸トリエステルへブタジエニル量が増加すると、感度が低下し、且つ現像残さ(スカム)が増加するので好ましくない。又、一般式 (I a) ~ (I d) で示されるフェノール化合物のキノンジアドスルホン酸モノエステル量が増加すると、残膜率及び解像度の観点から好ましくない。キノンジアド系感光剤としては一般式 (I a) ~ (I d) で示されるフェノール化合物のキノンジアドスルホン酸エステルが好ましく、該エステルを用いる場合には、一般式 (I a) ~ (I d) 中、左右両端のベンゼン環に位置する水酸基が共にエステル化されているキノンジアドスルホン酸ジエステル量が相対的に多い方が好ましい。一般式 (I a) ~ (I d) で示されるフェノール化合物のキノンジアドスルホン酸エステルは公知の方法、例えば一般式 (I a) ~ (I d) で示されるフェノール化合物と、1, 2-ナフトキノンジアドスルホン酸ハライドもしくは、1, 2-ベンゾキノンジアドスルホン酸ハライドとを、弱アルカリの存在下に反応させることにより製造することができる。この際、上記フェノール化合物及び上記ハライドのモル比等の反応条件を適宜選択することにより、一般式 (I a) ~ (I d) で示されるフェノール化合物のキノンジアドスルホン酸ジエス

(10)

特開平6-167805

17

ルを高い選択率で得ることができ、

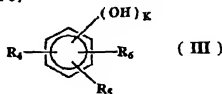
[0034] キノンジアシド系感光剤の使用量はポジ型レジスト組成物の全固形分中、通常5~50重量%、好ましくは10~40重量%である。

[0035] アルカリ可溶性樹脂はフェノール類とアルデヒド類とを付加縮合させて得られる。フェノール類としては、例えばフェノール、*o*-, *m*-もしくは*p*-クロゾール、2, 5-キシルノール、3, 5-キシルノール、3, 4-キシルノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、4-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチルフェノール、3-*t*-ブチルフェノール、3-エチルフェノール、2-エチルフェノール、4-エチルフェノール、3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、4-メチル-2-*t*-ブチルフェノール、2-ナフトール、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、或いは-

*般式(III)

[0036]

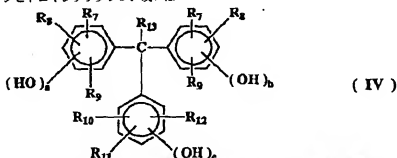
[化18]



[0037] (式中、 $R_4 \sim R_6$ は各々独立して水素原子又は炭素数1~4のアルキルもしくはアルコキシ基を表わし、 k は1又は2を表わす。) で示されるフェノールの1種若しくは2種以上及び一般式(IV)

[0038]

[化19]



[0039] (式中、 $R_7 \sim R_{12}$ は各々独立して水素原子又は炭素数1~4のアルキルもしくはアルコキシ基を表わし、 R_{13} は水素原子、炭素数1~4のアルキル基又はアリール基を表わす。 $a \sim c$ は各々0、1又は2を表わし、 $a + b + c > 2$ である。) で示される化合物の1種若しくは2種以上の混合物等が挙げられる。これらのフェノール類は単独で、或いは2種以上混合して用いられる。

[0040] アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアルデヒド、 α -もしくは β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-, *m*-もしくは*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、グルタルアルデヒド、グリоксиサル又は α -もしくは β -メチルベンズアルデヒド等が挙げられる。フェノール類とアルデヒド類との付加縮合は触媒の存在下に常法により行われ、反応条件は通常60~250℃、2~30時間である。触媒としては、例えば有機酸(酢酸、塩酸、トリクロロ酢酸)もしくは p -トルエンсульホン酸等)、無機酸(塩酸、硫酸、過塩素酸もしくは過硫酸等)又は二価金属塩(酢酸亜鉛もしくは酢酸マグネシウム等)等が挙げられる。付加縮合はバルクで、或いは適当な溶媒中で行われる。付加縮合で得たアルカリ可溶性樹脂の好ましいポリスチレン換算重量平均分子量は2000~50000である。

30

40

50

[0041] 付加縮合で得たアルカリ可溶性樹脂は解像度、耐熱性及びスカムの観点から、例えば分別等の操作を加えて、ポリスチレン換算分子量1000以下の成分のGPCによるパターン面積(UV-254nm、以下同じ)が未反応フェノール類のパターン面積を除く全パターン面積に対して、各々、好ましくは25%以下に、より好ましくは20%以下に、特に好ましくは15%以下にされる。分別は付加縮合で得たアルカリ可溶性樹脂を良溶媒、例えばアルコール(メタノールもしくはエタノール等)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトン等)、エチレンジグリコール及びそのエーテル類、エーテルエステル類(エチルセソソルブアセート等)又はテトラヒドロフラン等に溶解し、次いで、得られた溶液を水中に注いで沈澱させる方法、或いはペンタン、ヘキサン、ヘプタンもしくはシクロヘキサン等の溶媒に注いで分液させる方法等により行われる。分別後のアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は3000~20000が好ましい。アルカリ可溶性樹脂の好ましい添加量はポジ型レジスト組成物中の全固形分中、60~90重量%である。又、本発明のポジ型レジスト組成物には、感度調整剤として分子量900未満のアルカリ可溶性化合物を添加することもできる。分子量900未満のアルカリ可溶性化合物としては、フェノール性水酸基を少なくとも2個以上有する化合物が好ましい。より好ましいアルカリ可溶性化合物としては、例えば前記の一般式(IV)で示さ

19

れる化合物、特開平4-50851号公報に一般式(1)で記載されている化合物又は特開平3-179353号公報に一般式(1)で記載されている化合物等が挙げられる。分子量900未満のアルカリ可溶性化合物の好ましい使用量はボジ型レジスト組成物の全固形分中、3~40重量%である。ボジ型レジスト組成物にはさらに、例えば増感剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤或いは形成像を一層可視的にするための染料等の各種添加剤を添加することができる。

【0042】ボジ型レジスト液の調製に用いる溶媒としては適当な乾燥速度を有し、溶媒が凝縮して均一で平滑な塗膜を与えるものがよい。このような溶媒としては、例えばエチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類、特開平2-220056号に記載の溶媒、ビルビン酸エチル、酢酸n-アミル、乳酸エチル等のエステル類、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン等のケトン類等が挙げられる。これらの溶媒は単独で、或いは2種以上混合して用いられる。溶媒量はウェハー上に均質で、ピンホール及び強りむらの無い塗布膜ができるような塗布が可能であれば特に制限されないが、通常、固形分(即ち、キノンジアゾ系感光剤、アルカリ可溶性樹脂及び各種添加剤)が3~50重量%になるようにボジ型レジスト液を調製する。

【0043】

【発明の効果】本発明のボジ型レジスト組成物はレジストとして要求される解像度、プロファイル及び焦点深度等の諸性能のバランスに優れている。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により、何ら限定されるものではない。例中、部は重量部を示す。

【0045】合成例1-1

2, 5-キシルノール733.2g、水酸化ナトリウム60.0g及び水540gの混合物に37%ホルマリン162.2gを70~75℃・3時間で滴下した。滴下終了後、同温度で4時間攪拌した。55℃まで冷却後、36%塩酸172gを添加して10分攪拌し、次いでメチルイソブチルケトン1500gを加えて反応混合物を完結させた。次いで、同温度でイオン交換水*

(11)

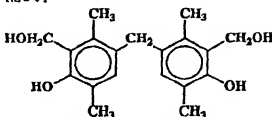
特開平6-167805

20

*150gで洗浄後、分液した。得られた油層を濃縮後、トルエン500gを加えて室温で一晩攪拌した。析出した結晶を濾過し、得られたケーキをトルエン800gで洗浄してウェットケーキ425.1gを得た。このウェットケーキに酢酸エチル425g及びトルエン300gを加え、75~80℃で2時間攪拌・洗浄した。次いで、溶媒を濃縮後、トルエン500gを加えて75~80℃で1時間攪拌・洗浄した。次いで、室温まで冷却後、濾過した。得られたケーキをトルエン800gで攪拌・洗浄した後、濾過・乾燥して下式で示される化合物193.5gを得た。

【0046】

【化20】



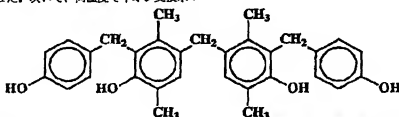
20

【0047】合成例1-2

フェノール188g、水46g及び96%硫酸0.9gの混合物を30~35℃に保温しながら、合成例1-1で得た化合物31.6gを30分おきに10分割仕込みした。仕込み終了後、同温度で2時間攪拌した。次いで、トルエン200ml、酢酸エチル200ml及び水300mlの混合物を加え、洗浄・分液した。得られた油層を濃縮後、酢酸エチル9.3g及びトルエン186gを加えて室温で一晩攪拌した。析出した結晶を濾過し、得られたケーキをトルエン60mlで攪拌・洗浄した。次いで、濾過後、得られたケーキをアセトン32.7gに50~55℃で溶解し、トルエン68gを添加後、アセトンを濃縮した後、濾過した。得られたケーキをトルエン50mlで攪拌・洗浄した。次いで、濾過後、得られたケーキをアセトンに溶解し、トルエンを添加し、次いでアセトンを濃縮後、濾過した。得られたケーキをトルエンで攪拌・洗浄し、濾過後のケーキを乾燥して下式で示される化合物18.5gを得た。

【0048】

【化21】



【0049】合成例2

合成例1-2で得た化合物14g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホホルクロリド16.08g及びジオキサン150.4gの混合物にトリエチルアミン7.27gを20~30℃

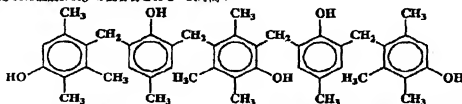
・30分で滴下した。滴下終了後、30℃で6時間攪拌した。次いで、酢酸2.44gを添加後、同温度で1時間攪拌した。次いで、反応混合物を濾過し、得られた濾過残をジオキサン16.1gで洗浄した。濾液及び洗液を酢酸(5

21

g) 及びイオン交換水 (500g) 混合液中に注入し、1 時間攪拌した。析出した結晶を濾過後、得られたケーキをイオン交換水 500g で攪拌・洗浄した。次いで、濾過して得られたケーキを 40℃ で乾燥後、28g の感光剤 A を得た。

【0050】合成例 3

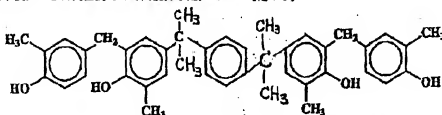
2, 3, 5-トリメチルフェノール 50.46g、2, 6-ビスヒドロキシメチル- α -クロゾール 50.46g、メタノール 132.46g 及び 96% 硫酸 3.06g の混合物を 40℃・24 時間*



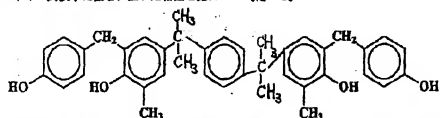
【0052】で示される化合物を得た。

合成例 4

合成例 3 で得た化合物 13.44g、ナフトキノン (1, 2)-ジシアジド (2)-5-スルホン酸クロリド 10.75g (反応モル比 1:2) 及びジオキサン 168g の混合物中に、20~25℃ でトリエチルアミン 4.45g を 30 分かけて滴下し、滴下終了後、さらに同温度で 4 時間攪拌した。※



【0055】で示される化合物 12.3g、ナフトキノン (1, 2)-ジシアジド (2)-5-スルホン酸クロリド 10.75g (反応モル比 1:2) 及びジオキサン 168g の混合物中に、20~25℃ でトリエチルアミン 4.45g を 30 分かけて滴下し、滴下終了後、さらに同温度で 4 時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水に注ぎ、生じた結晶を濾★



【0058】で示される化合物を用いる以外は、合成例 5 と同様にして感光剤 K を得た。

【0059】実施例 (例番号 1~7 及び 10~11) 及び比較例 (例番号 8~9)

アルカリ可溶性樹脂 (表中、樹脂と略記する)、キノンジンド系感光剤 (表中、感光剤と略記する) 及び添加剤を下表に示す組成で、2-ヘプタノン 50 部に混合した。混合液を孔径 0.2 μ m のテフロン製フィルターで濾

(12)

特開平 6-167805

22

* 反応させた。反応混合物に酢酸エチル 1kg 及びイオン交換水 2kg を加えて攪拌・洗浄した。分液後、有機層をさらにイオン交換水 2kg で洗浄した。得られた有機層にトルエン 300g を加えて室温で約 36 時間放置した。生じた結晶を濾過し、さらに n-ヘキシランで洗浄後、酢酸エチル/トルエンで再結晶して下式

【0051】

【化 22】

※ 反応混合物をイオン交換水に注ぎ、生じた結晶を濾過後、イオン交換水で洗浄し、次いで乾燥して感光剤 F を得た。

【0053】合成例 5

下式

【0054】

【化 23】

30★濾後、イオン交換水で洗浄し、次いで乾燥して感光剤 J を得た。

【0056】合成例 6

上式で示される化合物に代えて下式

【0057】

【化 24】

通してレジスト液を調製した。常法により洗浄したシリコンウエハーに、回転塗布機を用いて上記レジスト液を 1.1 μ m 厚に塗布し、ホットプレートで 90℃・1 分ベークした。次いで、365nm (1 線) の露光波長を有する縮小投影露光機 (ニコン社製品、NSR175S17A NA=0.5) を用いて露光量を段階的に変化させて露光した。次いで、このウエハーをホットプレートで 110℃・1 分ベークした。これを S0PD (現像液; 住友化学工業 (株) 製

(13)

特開平6-167805

23








24

品)で1分現像してボジ型パターンを得た。解像度は0.50 μ mラインアンドスペースパターンが1:1になる露光量(実効感度)で、膜減りなく分離するラインアンドスペースパターンの寸法を走査型電子顕微鏡で評価した。プロファイルは実効感度における0.45 μ mラインアンドスペースパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で観察した。焦点深度は実効感度において0.45 μ mライン*

*アンドスペースパターンが膜減りなく分離する焦点の幅を走査型電子顕微鏡で断面観察して測定した。スクラムについては実効感度におけるベストフォーカスでの0.45 μ mラインアンドスペースの線間の残さの有無を調べた。

[0060]

[表1]

例 番 号	レジスト組成			レジスト性能				
	樹脂	添加 剤	感光剤	実効 感度	解像度	プロファ イル	焦点 深度	スクラム
1	a 15部	4.5 部	A 5部	520 msec	0.35 μ m		1.6 μ m	無し
2	a 15部	4.5 部	B 5部	540 msec	0.35 μ m		1.6 μ m	無し
3	a 15部	4.5 部	C 5部	500 msec	0.35 μ m		1.4 μ m	無し
4	b 15部	4.5 部	D 5部	420 msec	0.375 μ m		1.2 μ m	無し
5	a 15部	4.5 部	E 5部	400 msec	0.375 μ m		1.0 μ m	無し
6	a 15部	4.5 部	F 5部	540 msec	0.35 μ m		1.4 μ m	無し
7	c 15部	4.5 部	G 5部	500 msec	0.35 μ m		1.4 μ m	無し

[0061]



[表2]

25

(14)



特開平6-167805

(続き)

8	a 15部	4.5 部	H 5部	650 msec	0.425 μm		0.8 μm	有り
9	a 15部	4.5 部	I 5部	600 msec	0.45 μm		0.6 μm	有り

[0062]

* * [表3]

例 番 号	レジスト組成			レジスト性能				
	樹脂	添加 剤	感光剤	実効 感度	解像度	プロファ イル	焦点 深度	スカム
10	a 15部	4.5 部	J 7部	600 msec	0.375 μm		1.2 μm	なし
11	a 15部	4.5 部	K 7部	650 msec	0.375 μm		1.2 μm	なし

【0063】上表中の感光剤A～Iは下記のフェノール化合物A'～I'とナフトキノン(1, 2)-ジアジド(2)-5-スルホン酸クロリドとを合成例2と同様に反応させて得られたものである〔上記フェノール化合物に対するナフトキノン(1, 2)-ジアジド(2)-

5-スルホン酸クロリドの反応モル比はいずれも2.0〕。

【0064】

【化25】

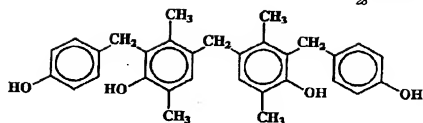
(15)

特開平6-167805

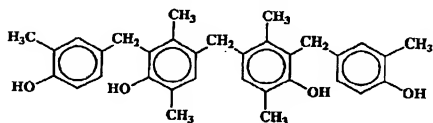
27

28

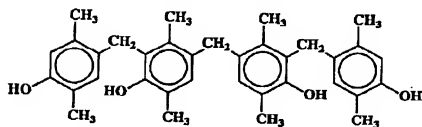
A';



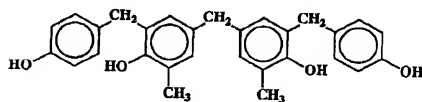
B';



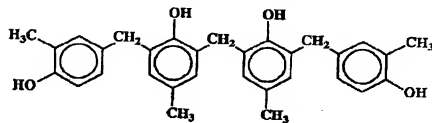
C';



D';



E';

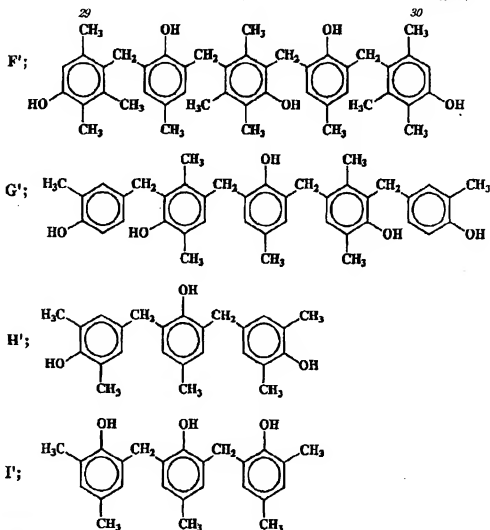


[0065]

[化26]

(16)

特開平6-167805



【0066】樹脂a：m-クレゾール/p-クレゾール=70/30、クレゾール/ホルマリン=1/0.8のモル比で硫酸触媒を用い、還流下に反応させて得られたノボラック樹脂 (GPC パターンにおける未反応フェノール類のパターン面積を除いた全パターン面積に対する分子量600以下の面積比が34%であり、且つ分子量1000以下の面積比が15%であり、しかも重量平均分子量が8000であるアルカリ可溶性樹脂 (分子量はいずれもポリスチレン換算))。

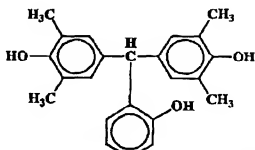
樹脂b：m-クレゾール/p-クレゾール=60/40に40 変える以外は上記と同様にして得られたノボラック樹脂

樹脂c：m-クレゾール/p-クレゾール=50/50に変える以外は上記と同様にして得られたノボラック樹脂

【0067】添加剤：下式で示される化合物。

【0068】

【化27】



【0069】又、高速液体クロマトグラフィーによる測定結果 (キノンジアドスルホン酸ジエステルの、キノンジアドスルホン酸エステル (全感光剤) に対するパターン面積比 (ジエステル比と略記する)) を下表に示す。

【0070】

【表4】

31

(17)

特開平6-167805

32

例番号	ジエステル比
1	0.70/1
2	0.68/1
3	0.64/1
4	0.81/1
5	0.51/1
6	0.75/1
7	0.62/1
8	0.43/1
9	0.62/1
10	0.70/1
11	0.85/1

10

20